

Original document

# PRODUCTION OF THIN TANTALUM OXIDE FILM

Publication number: JP5221644

Publication date: 1993-08-31

Inventor: SHIBUYA MUNEHIRO; KITAGAWA MASATOSHI; KAMATA TAKESHI; HIRAO TAKASHI

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: C01G35/00; C23C16/40; H01L21/316; C01G35/00; C23C16/40; H01L21/02; (IPC1-7): C01G35/00; C23C16/40

- European:

Application number: JP19920026480 19920213

Priority number(s): JP19920026480 19920213

View INPADOC patent family

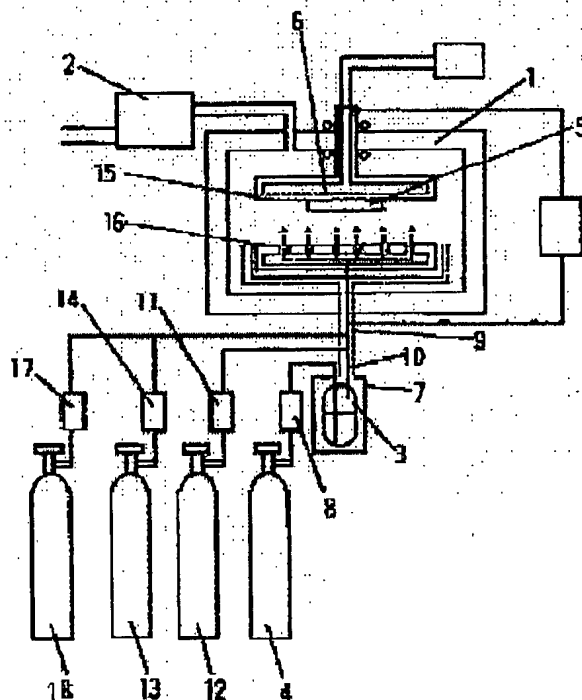
View list of citing documents

Report a data error here

## Abstract of JP5221644

**PURPOSE:** To obtain a thin tantalum oxide film of high dielectric constant under controlling the thickness of a SiO<sub>2</sub> film present at the interface to a low level.

**CONSTITUTION:** The surface of a polysilicon substrate 5 is treated, in a vacuum chamber 1, with hydrogen 13 and argon gas 18's plasma to remove the naturally oxidized film on this surface. Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> in an ampul 3 is bubbled by Ar inert gas 4 and introduced into the vacuum chamber 1 where the compound is thermally decomposed and built up as a thin tantalum oxide film of low oxidation degree on the substrate 5; O<sub>2</sub> gas 12 is then introduced into this chamber followed by application of electric field between electrodes 15 and 16, and the above thin film is irradiated with the resultant O<sub>2</sub> gas put to plasma decomposition, thus promoting oxidation.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-221644

(43) 公開日 平成5年(1993)8月31日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 35/00	B	8516-4G		
C 2 3 C 16/40		7325-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-26480

(22) 出願日 平成4年(1992)2月13日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 藤谷 宗裕

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 北川 雅俊

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 鎌田 健

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

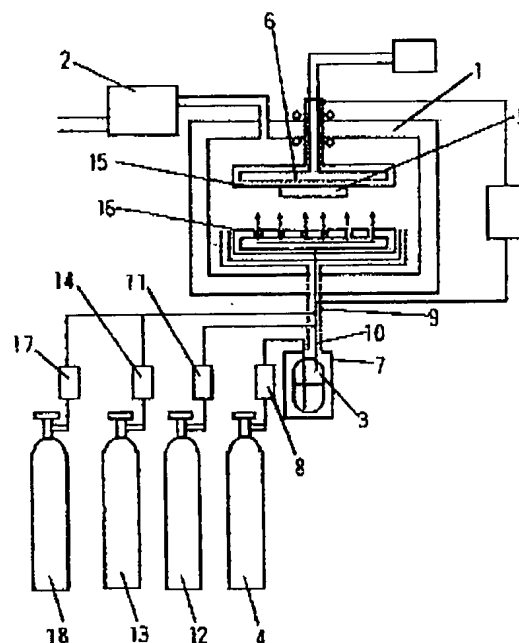
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化タンタル薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 界面に存在する  $\text{SiO}_2$  膜の膜厚を薄く制御でき、誘電率の高い酸化タンタル薄膜の製造方法を提供する。

【構成】 真空室1内でポリシリコン基板5の表面を水素13、アルゴンガス18のプラズマによって処理し、基板5表面の自然酸化膜を除去する。アンプル3内の  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  は  $\text{Ar}$  不活性ガス4によってバブリングされ真空室1に導入され、熱分解反応して基板5上に低酸化の酸化タンタル薄膜として堆積させた後、 $\text{O}_2$  ガス12を導入し、電極15、16の間に電界を印可してプラズマ分解された  $\text{O}_2$  がこの薄膜に照射され酸化が促進される。



(2)

特開平5-221644

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料ガスとして有機タンタル化合物、または、無機タンタル化合物を用いて真空室内で熱分解反応させる化学気相成長法による酸化タンタル薄膜の製造方法に於て、前記真空室内に原料ガスとして前記有機タンタル化合物、または、無機タンタル化合物と、不活性ガスを導入し、熱分解反応させることによって、タンタル薄膜または低酸化の酸化タンタル薄膜を形成したのち、プラズマ分解した $O_2$ またはプラズマ分解した $O_3$ を照射する事を特徴とする酸化タンタル薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はDRAM（ダイナミックランダムアクセスメモリー）やキャパシタ等の容量性絶縁膜などとして有用な酸化タンタル薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、原料ガスを真空室内で加熱分解反応させて基板上に薄膜を形成するCVD法（化学気相成長法）は半導体や誘電体等の薄膜形成の有用な手段として注目されており、容量性絶縁膜などとして有用な酸化タンタル薄膜の形成方法においてもCVD装置をもちいて化学気相成長法により薄膜を製造することが試みられている。この場合には通常加熱し得る真空室を有するいわゆる熱CVD装置が用いられている。

【0003】以下、図面を参照しながら従来の酸化タンタル薄膜の製造方法について説明する。図2は従来のCVD法による酸化タンタル薄膜形成法に用いられている酸化タンタル薄膜製造装置（CVD装置）の構成を示す概略図である。

【0004】従来、CVD装置による酸化タンタル薄膜の製造は、原料として液体のTa（ $OC_2H_5$ ）：等で代表される液体有機タンタル化合物と酸素ガス等を用いて形成されてきた。

【0005】図2において、真空室31は真空排気装置32によって通常0.5～10Torr程度の真空に排気される。アンブル36内のタンタル原料であるTa（ $OC_2H_5$ ）：はヒータ37によって130℃に温度制御され、通常通常100～1000sccmに流量制御されたHe、Ar等の不活性ガス39で、アンブル36内のTa（ $OC_2H_5$ ）：をバブリングする事によってヒータ40で150℃に加熱されたガス導入管41に導入され、真空室31内にタンタル原料を導入し、流量制御装置42で100～1000sccmに流量制御された酸素ガス43も同時に真空室31内に導入される。

【0006】真空室31内に導入されたこれらの原料ガスは熱分解反応して、ヒータ34によって約450℃に加熱されている基板33上に酸化タンタル薄膜が堆積される。堆積された、酸化タンタル薄膜は、通常 $O_2$  また

2

は $O_3$ 、中で450から800℃の温度で熱処理される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこのような方法では酸化タンタル薄膜の堆積中または熱処理中に基板であるポリシリコンが酸化され界面に存在する $SiO_2$ 層の膜厚が厚くなってしまふ。これは、真空室31内に $O_2$ ガスが導入された直後、この $O_2$ ガスによってポリシリコンなどの基板が酸化されること、堆積中の酸化タンタル薄膜中を酸素ガスが拡散してきてポリシリコンなどの基板が酸化されること、あるいは、生成した酸化タンタルの構成成分である酸素がポリシリコンなどの基板と反応し結合することなどによるものと推定される。

【0008】そのため $SiO_2$ 層と酸化タル薄膜による2層構造に於て $SiO_2$ の割合が増加し誘電率が低下する問題点があった。本発明は、界面に存在する $SiO_2$ 層の膜厚を制御し、誘電率の優れた容量の大きいキャパシタを形成し得る酸化タンタル薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため本発明の酸化タンタル薄膜の製造方法は、原料ガスとして有機タンタル化合物、または、無機タンタル化合物を用いて真空室内で熱分解反応させる化学気相成長法による酸化タンタル薄膜の製造方法に於て、前記真空室内に原料ガスとして前記有機タンタル化合物、または、無機タンタル化合物と、不活性ガスを導入し、熱分解反応させることによって、タンタル薄膜または低酸化の酸化タンタル薄膜を形成したのち、プラズマ分解した $O_2$ またはプラズマ分解した $O_3$ を照射する事を特徴とするものである。

【0010】

【作用】本発明の酸化タンタル薄膜の製造方法は、原料ガスとして有機タンタル化合物、または、無機タンタル化合物を用いて真空室内で熱分解反応させる化学気相成長法による酸化タンタル薄膜の製造方法に於て、前記真空室内に原料ガスとして前記有機タンタル化合物、または、無機タンタル化合物と、不活性ガスを導入し、熱分解反応させることによって、タンタル薄膜または低酸化の酸化タンタル薄膜を形成したのち、プラズマ分解した $O_2$ またはプラズマ分解した $O_3$ を照射するので、タンタル薄膜または低酸化の酸化タンタル薄膜成膜中にポリシリコン等の基板が酸化されることがないために、タンタル薄膜または低酸化の酸化タンタル薄膜堆積中に界面に $SiO_2$ がほとんど形成されることがない。そのため容量の大きいキャパシタを形成し得る誘電率の優れた酸化タンタル薄膜を形成することができる。

【0011】また、タンタル薄膜または低酸化の酸化タンタル薄膜を形成したのち、プラズマ分解した $O_2$ またはプラズマ分解した $O_3$ を照射するので、このプラズマ

(3)

特開平5-221644

3

4

分解した $O_2$ 、またはプラズマ分解した $O_2$ を照射することによる酸化反応の温度や時間を制御することによって、界面の $SiO_2$ 層の膜厚を制御することも出来る。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例を用いて更に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例の記載のみに限定されるものではない。

【0013】図1は本発明の実施例で使用した酸化タンタル薄膜形成装置の概略図である。1は真空室であり、真空排気装置2によって真空中に排気される。5は真空室内に設置された基板であり本実施例ではポリシリコンを用いた。基板5はヒータ6によって約450℃に加熱されている。基板5表面には自然酸化膜が堆積しているため流量制御装置14によって流量制御されたH<sub>2</sub>（本実施例では約100sccm）13と流量制御装置17によって流量制御されたArガス（本実施例では約300sccm）18を真空室1内に導入し、圧力を約1 Torr程度に調整し電極15、16の間にプラズマを発生させ、ポリシリコン上の自然酸化膜を除去する。

【0014】アンブル3内の有機タンタル化合物であるTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>は高温槽7によって120℃に温度制御され、流量制御装置8によって流量制御されたH<sub>2</sub>、Ar等の不活性ガス4(本実施例ではArを用いた)によってパブリングされヒータ9によって約150℃に加熱されたガス導入管10を通して真空室1に導入される。真空室1に導入された原料ガスは熱分解反応し\*

\* て基板 5 上に低酸化の酸化タンタル薄膜が堆積される。

【0015】堆積された低酸化の酸化タンタル薄膜は真空室1内に保持される。真空室1内に流量制御装置11によって流量制御された酸素含有ガス12を導入（本実施例では $O_2$ を500 sccm導入した）し、電極15、16の間に電界を印可しガスをプラズマ分解する。それによって前記低酸化の酸化タンタル薄膜にプラズマ分解した $O_2$ が照射され酸化が促進される。

【0016】表2は従来例によって形成した酸化タンタル薄膜と本実施例の方法および本実施例の方法に準ずるがプラズマ分解したO<sub>2</sub>照射をしなかった場合などの方法で形成した酸化タンタル薄膜の誘電率を示したものである。

【0017】表2中Aはプラズマ分解したO<sub>2</sub>：照射をしなかった場合、BはO<sub>2</sub>：プラズマを5分間照射した場合（基板温度450℃）の誘電率を示したものである。いずれの試料もプラズマ分解したO<sub>2</sub>：照射未処理の状態で100オングストローム酸化タンタル薄膜または低酸化タンタル薄膜を堆積した。成膜条件は表1に示した。Aの場合の実施例に準じた方法（但し、プラズマ分解したO<sub>2</sub>：照射をしなかった場合で\*を付してある。）によるものは従来例によるものより誘電率が高く、B処理を行うことによって薄膜の酸化が促進されるためにさらに誘電率が高くなることがわかる。

[0018]

【表1】

	酸素流量 (sccm)	アルゴン流量 (sccm)	基板温度 (℃)	圧力 (Torr)
従来例	500	300	450	1
実施例	0	300	450	1

[0019]

※ ※ 【表2】

	誘電率	
	A	B
従来例	10.11	—
実施例	14.40	17.43

【0020】なお、本発明に於て、有機タンタル化合物の例としてはTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>の他に、例えばTa(OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>5</sub>、Ta(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>5</sub>、Ta(OC<sub>4</sub>

$H_2O$ ),  $(C_6H_5)_2TaH_2$ ,  $TaH_3$ ,  $Ta(N(C_6H_5)_2)_3$  等が挙げられる。無機タンタル化合物としては、例えば  $TaCl_5$ 、 $TaF_5$  等が挙げられる。

(4)

特開平5-221644

5

【0021】真空室内の圧力としては通常0.5～10 Torr程度の範囲が一般的で、また不活性ガスとしては特に限定するものではないが、通常ArやHeが用いられ、N<sub>2</sub>も用いることができる。また酸素含有ガスとしてO<sub>2</sub>を用いる場合は、通常O<sub>2</sub>をオゾンナイザー（オゾン化装置）によって容易にO<sub>3</sub>とすることができる。

【0022】また、これらの不活性ガスや酸素含有ガスの流量については特に限定するものではないが50～1000 sccm程度の範囲が好適である。

【0023】

【発明の効果】本発明は基板であるポリシリコンと酸化タンタル薄膜の界面のSiO<sub>2</sub>を非常に薄いものとし、誘電率の高い酸化タンタル薄膜の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例における酸化タンタル薄膜形成装置の概略図である。

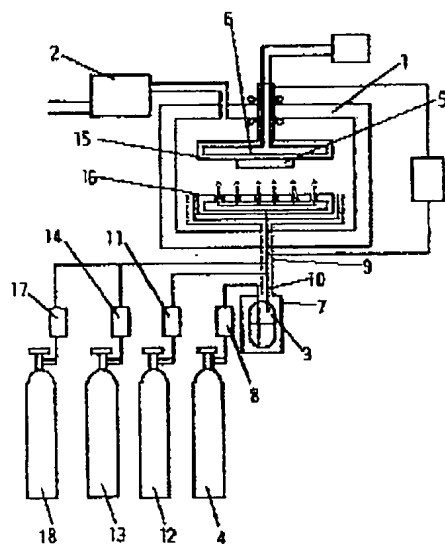
【図2】 従来例における酸化タンタル薄膜形成装置の概略図である。

【符号の説明】

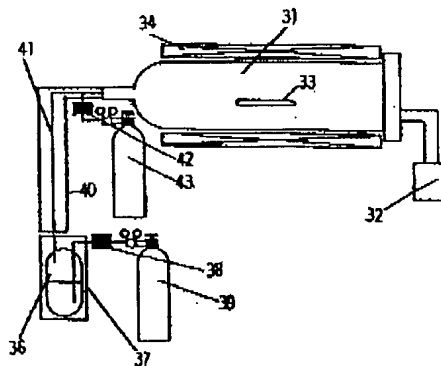
- 1 真空室
- 2 真空排気装置
- 3 アンプル
- 4 不活性ガス
- 5 基板

- 6 ヒータ
- 7 高温槽
- 8 流量制御装置
- 9 ヒータ
- 10 ガス導入管
- 11 流量制御装置
- 12 酸素含有ガス
- 13 水素ガス
- 14 流量制御装置
- 15 電極
- 16 電極
- 17 流量制御装置
- 18 アルゴンガス
- 31 真空室
- 32 真空排気装置
- 33 基板
- 34 ヒータ
- 36 アンプル
- 37 ヒータ
- 20 38 流量制御装置
- 39 不活性ガス
- 40 ヒータ
- 41 ガス導入管
- 42 流量制御装置
- 43 酸素ガス

【図1】



【図2】



(5)

特開平5-221644

フロントページの続き

(72)発明者 平尾 孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内